

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09K 5/00, C08F 220/04, 251/00, 283/04, C08G 69/10, 73/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/39078
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Oktober 1997 (23.10.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01690		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IS, JP, KP, KR, KZ, LK, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 4. April 1997 (04.04.97)			
(30) Prioritätsdaten: 196 14 565.1 12. April 1996 (12.04.96) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN (DE/DE); Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HATER, Wolfgang (DE/DE); Schlehenweg 16, D-41564 Kaarst (DE). FRIEDRICH, Anja (DE/DE); Morperstrasse 66, D-40625 Düsseldorf (DE). SCHLAG, Michael (DE/DE); Nessler- strasse 41, D-40593 Düsseldorf (DE).			

(54) Title: USE OF ASPARTIC ACID-CONTAINING POLYMERS IN COOLING CIRCUITS WITH ADDED BIOCIDES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON ASPARAGINSÄURE-HALTIGEN POLYMEREN IN MIT BIOZIDEN VERSETZTEN
KÜHLKREISLÄUFEN

(57) Abstract

The use of bio-degradable organic polymers with a mean molar mass of over 500 in hydraulic cooling systems, in which the aqueous phase of the cooling system additionally contains 0.05 to 5 mg/l of an oxidant with a more positive standard redox potential than oxygen.

(57) Zusammenfassung

Verwendung von biologisch abbaubaren organischen Polymeren mit einer mittleren Molmasse oberhalb von 500 in wässrigen Kühlsystemen, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserphase der Kühlsysteme zusätzlich 0,05 bis 5 mg/l eines Oxidationsmittels mit einem positiveren Standard-Redoxpotential als Sauerstoff enthält.

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LJ	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Gambia	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verwendung von Asparaginsäure-haltigen Polymeren in mit Bioziden versetzten Kühlkreisläufen

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Konditionierung von Kühlwasser für wäßrige Kühlsysteme. Unter Konditionierung wird hierbei vor allem die Verminderung der korrosiven Wirkung der Wasserphase und ihre Stabilisierung gegenüber der Bildung von Niederschlägen, der Ablagerung von Härtebildnern und der Bildung biologischer Beläge verstanden. Die Erfindung ist sowohl für offene als auch für geschlossene Kühlsysteme geeignet und betrifft gleichermaßen Durchflußkühlsysteme und Kreislaufkühlsysteme. Sie ist insbesondere konzipiert für offene Kreislaufkühlsysteme. Da bei diesen der Kühleffekt auf der Verdunstung von Wasser beruht, sind sie wegen der damit verbundenen Aufkonzentrierung von Wasserinhaltsstoffen und dem freien Luftzutritt besonders anfällig gegen die Bildung anorganischer und organischer Beläge oder Ablagerungen.

Wesentliche Komponenten zur Kühlwasserkonditionierung sind Härtestabilisatoren, Dispergatoren, Korrosionsinhibitoren und Biozide. Als Härtestabilisatoren sind beispielsweise bekannt: anorganische Polyphosphate, Phosphonsäuren, Amino-methylenphosphonsäuren, Phosphorsäureester, Phosphonocarbonsäuren sowie Polycarbonsäuren, beispielsweise vom Typ der teilverseiften Polyacrylamide oder der Polymere bzw. Copolymere von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure. Die letztgenannten Polycarbonsäuren können auch die Funktion von Dispergiernmitteln übernehmen, d. h. sie stabilisieren mikrodispers verteilte Feststoffpartikel gegen Sedimentation und Schlamm Bildung. Außer den bereits genannten teilhydrolysierten Polyacrylamiden und den Polymeren bzw. Copolymeren von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure können als Dispergiernmittel eingesetzt werden: Polystyrolsulfonate, Polyvinylsulfonate, quartäre Ammoniumverbindungen, unverseifte Polyacrylamide und Polyalkylenglykole. Als Mikrobizide werden neben Stoffen, die

auf Mikroorganismen giftig wirken, auch solche Stoffe eingesetzt, deren keimtö-
tende Wirkung auf ihrem Oxidationspotential beruht. Oxidativ wirkende Mikrobizi-
de haben den Nachteil, daß ihre Wirksamkeit verloren geht, wenn sie andere
Stoffe oxidiert haben und dadurch verbraucht worden sind. Dieser Nachteil, der
durch kontinuierliche oder stoßweise Nachdosierung ausgeglichen werden kann,
erweist sich jedoch dann als Vorteil, wenn das Kühlwasser ganz oder teilweise
aus dem Kühlsystem abgelassen wird. Da die oxidativ wirkenden Mikrobizide
rasch verbraucht werden, sind sie in der Regel unwirksam geworden, wenn das
damit versetzte Kühlwasser in die Umwelt gelangt. Beispiele derartiger oxidativ
wirkender Mikrobizide sind Ozon, Chlor, Brom, Chlordioxid, Hypochlorite, Hy-
pobromite oder Wasserstoffperoxid.

Die als Härtestabilisatoren und/oder als Dispergatoren eingesetzten phosphoror-
ganische Verbindungen oder organische Polymere weisen in der Regel den
Nachteil auf, daß sie nicht biologisch abbaubar sind. Diese fehlende Abbaubarkeit
ist so lange ein Vorteil, wie sich diese Konditioniermittel im Kühlkreislauf befinden.
Die biologische Beständigkeit wird jedoch dann zum Nachteil, wenn das Kühlme-
dium ganz oder teilweise abgelassen und mit oder ohne abwassertechnische Be-
handlung in die Umwelt abgegeben wird. Daher besteht ein Bedarf nach Härte-
stabilisatoren und/oder Dispergatoren, die eine ausreichende biologische Abbau-
barkeit besitzen, so daß sie spätestens dann rasch biologisch abgebaut werden
können, wenn das damit versetzte Kühlwasser aus dem Kühlsystem abgelassen
wird.

In neuerer Zeit sind biologisch abbaubare, zur Wasserkonditionierung einsetzbare
Polymere beschrieben worden. Beispielsweise lehrt die WO 94/01476 Propfcopo-
lymerisate von ungesättigten Monomeren und Zuckern, Verfahren zu ihrer Herstel-
lung und ihre Verwendung. Die hier beschriebenen Polymere bestehen aus Propf-
copolymerisaten aus Monosacchariden, Disacchariden und Oligosacchariden,
deren Reaktionsprodukten und deren Derivaten und einer Monomermischung,

erhältlich durch radikalische Pfcopolymerisation einer Monomermischung aus 1) 45 - 96 Gew% wenigstens einer monoethylenisch ungesättigten C_{3-10} -Monocarbonsäure, 2) 4 - 55 Gew% wenigstens eines monoethylenisch ungesättigten sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren, eines monoethylenisch ungesättigten Schwefelsäureesters und/oder Vinylphosphonsäure, 3) 0 - 30 Gew% wenigstens einer wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit 2 - 50 Mol Alkylenoxid pro Mol modifiziert ist, 4) 0 - 45 Gew% wenigstens eines weiteren wasserlöslichen, radikalisch polymerisierbaren Monomeren, 5) 0 - 30 Gew% anderer, in Wasser wenig löslicher bzw. unlöslicher, radikalisch polymerisierbarer Monomeren, die in der Summe aus 1) bis 5) 100 Gew% beträgt und wobei anstelle der Säuren auch deren Salze mit einwertigen Kationen eingesetzt werden können, in Gegenwart von Mono-, Di- und Oligosacchariden, deren Reaktionsprodukten und Derivaten oder deren Mischungen, wobei der Gehalt dieser Saccharidkomponenten in der Gesamtmischung 5 - 60 Gew% beträgt.

Die DE-A-43 00 772 beschreibt ebenfalls biologisch abbaubare Copolymere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Hierbei handelt es sich um Polymere aus 1) 10 - 70 Gew% monoethylenisch ungesättigten C_{4-8} -Dicarbonsäuren, 2) 20 - 85 Gew% monoethylenisch ungesättigten C_{3-10} -Monocarbonsäuren, 3) 1 - 50 Gew% einfach ungesättigten Monomeren, die nach Hydrolyse oder Verseifung zu Monomereinheiten mit einer oder mehreren an der C-C-Kette kovalent gebundenen Hydroxylgruppen umgewandelt werden können, und 4) 0 - 10 Gew% weiteren, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren, wobei die Summe aus 1) - 4) 100 Gew% beträgt und wobei anstelle der Säuren auch deren Salze mit einwertigen Kationen eingesetzt werden können.

Biologisch abbaubare, zur Wasserkonditionierung geeignete Polymere können auch gefunden werden unter natürlich vorkommenden Polymeren und deren Derivaten, ausgewählt aus Polysacchariden, Polyglycosiden, Polyglucosiden, oxidierter Zellulose, oxidierter Stärke, oxidiertem Dextrin, Proteinen.

Als biologisch abbaubare Polymere, die in der Wasserbehandlung als Dispergiemittel oder als Mittel zur Scale-Inhibierung eingesetzt werden können, sind weiterhin Polyasparaginsäuren und Asparaginsäure-haltige Polymere vorgeschlagen worden. Beispielsweise beschreibt die WO 94/19409 die Herstellung und den Einsatz als Dispergiemittel von wasserlöslichen Salzen von beta-Polyasparaginsäure, d. h. einer Polyasparaginsäure, in der die Monomere mehrheitlich durch beta-Bindungen verknüpft sind. Die mittlere Molmasse liegt im Bereich zwischen etwa 1 000 und etwa 5 000. Aus der WO 92/16462 geht weiterhin hervor, daß eine derartige Polyasparaginsäure, die durch Hydrolyse von Anhydroasparaginsäure hergestellt wird, sich gut zur Verhinderung von Calciumcarbonat- und Calciumphosphat-Scale eignet. Weitere Angaben zur Synthese von alpha- und beta-Polyasparaginsäure können der US-A-5 057 597 entnommen werden. Hierbei wird die monomere Aminosäure in partikulärer Form in einem Fließbett auf eine Temperatur von mindestens 180 °C aufgeheizt und so lange bei einer Temperatur zwischen 180 und 250 °C gehalten, bis unter Wasserabspaltung der gewünschte Polymerisationsgrad zu Anhydroasparaginsäure erreicht ist. Die Anhydropolyasparaginsäure wird dann hydrolysiert, vorzugsweise alkalisch. Einen alternativen Herstellungsweg beschreibt die WO 93/23452, wonach man Maleinsäure mit überschüssigem Ammoniak bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 300 °C zu Polyasparaginsäure umsetzt. Durch Reaktion mit Base kann die Säure in ihre Salze umgewandelt werden.

Die WO 94/01486 beschreibt modifizierte Polyasparaginsäuren, die beispielsweise als Wasserbehandlungsmittel verwendet werden können, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung. Diese modifizierten Polyasparaginsäuren erhält man durch Polykondensation von 1 bis 99,9 Mol-% Asparaginsäure mit 99 bis 0,1 Mol-% an Fettsäuren, mehrbasischen Carbonsäuren, einbasischen Polyhydroxycarbonsäuren, Alkoholen, Aminen, alkoxylierten Alkoholen und Aminen, Aminosuckern, Kohlenhydraten, Zuckercarbonsäuren und/oder nichtproteinogenen Aminocarbon-

säuren. Weiterhin können die modifizierten Polyasparaginsäuren hergestellt werden durch Polymerisieren von monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Polyasparaginsäuren nach Art einer radikalisch initiierten Propfcopolymerisation. Ergänzend hierzu beschreibt die WO 94/20563 ein Verfahren zur Herstellung von Umsetzungsprodukten aus Polyasparaginsäureimiden und Aminosäuren sowie Umsetzungsprodukte aus Polyasparaginsäureimiden mit Alkanolaminen oder aminierten Fettalkoholethoxylaten. Auch derartige Umsetzungsprodukte eignen sich als Scale-Inhibitor und als Dispergiemittel.

Weitere Polymere und Copolymere von Asparaginsäure, gegebenenfalls in Verbindung mit weiteren Aminosäuren, werden beispielsweise beschrieben in WO 92/17194, WO 94/03527, WO 94/21710 sowie DE-A-43 08 426. Die WO 94/19288 beschreibt die Verwendung von Polyasparaginsäure und einer großen Anzahl weiterer Produkte zur Verhinderung von Ablagerungen in einem Bauwerkswässerungssystem, beispielsweise in Tunneln, Stollen, Staumauern, Dämmen und ähnlichem. Gemäß der Lehre der EP-A-672 625 erhält man verbesserte Mittel zur Wasserbehandlung, wenn man Polyasparaginsäure oder ein Derivat davon in Verbindung mit einer Phosphonsäure einsetzt. Dabei liegt das Gewichtsverhältnis von Polyasparaginsäure bzw. deren Derivat und der Phosphonsäure vorzugsweise im Bereich von 90 : 10 bis 10 : 90. Als bevorzugte Polyasparaginsäure wird beta-Polyasparaginsäure mit einem Molekulargewicht von 1 000 bis 10 000 eingesetzt.

Obwohl durch die vorstehend zitierte Literatur der Einsatz von biologisch abbaubaren Polymeren wie beispielsweise von Polyasparaginsäure oder von sonstigen Asparaginsäure-haltigen Polymeren zur Wasserbehandlung allgemein bekannt ist, ist der Einsatz dieser biologisch abbaubaren Stoffe zumindest in offenen Kühlsystemen problematisch: Es ist zu erwarten, daß diese Stoffe im Kühlkreislauf selbst rasch abgebaut werden, so daß ihre Wirkung schnell verloren geht und ihr Einsatz unwirtschaftlich ist. Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, diese Polymere gegen

biologischen Abbau im Kühlsystem zu stabilisieren, ohne den Abbau nach Verlassen des Kühlsystems zu behindern. Die Vorliteratur enthält keinen Hinweis darauf, daß derartige Produkte zusammen mit biozid wirkenden Oxidationsmitteln in Kühlkreisläufen eingesetzt werden können. Eine derartige Einsatzmöglichkeit erscheint fraglich, da erwartet werden kann, daß die Oxidationsmittel mit den Polymeren reagieren und diese deaktivieren. Die Erfindung stellt sich demgegenüber weiterhin die Aufgabe, eine Kombination von biologisch abbaubaren Polymeren und biozid wirkenden Oxidationsmitteln bereitzustellen, die zur Wasserkonditionierung in Kühlkreisläufen eingesetzt werden kann und die unter den Anwendungsbedingungen eine ausreichend lange Wirkungsdauer aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von biologisch abbaubaren organischen Polymeren mit einer mittleren Molmasse oberhalb von 500 in wäßrigen Kühlsystemen, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserphase der Kühlsysteme zusätzlich 0,05 bis 5 mg/l eines Oxidationsmittels mit einem positiveren Standard-Redoxpotential als Sauerstoff enthält.

Standard-Redoxpotentiale, auch als Normal-Potentiale bezeichnet, stellen allgemein bekannte thermodynamische Begriffe dar, die in Lehrbüchern der allgemeinen oder der physikalischen Chemie beschrieben werden. Beispielsweise genannt sei das Kapitel 11 des Lehrbuchs: H. R. Christen „Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie“, Verlag Sauerländer-Salle, 1973. Dieses Lehrbuch enthält auf Seiten 692 bis 697 eine Liste unterschiedlicher Normal-Potentiale, wie sie auch in vielen anderen Lehrbüchern und Tabellenwerken gefunden werden kann. Die Größe des Standard-Redoxpotentials wird üblicherweise in Volt angegeben.

Vorzugsweise setzt man für den erfindungsgemäßen Verwendungszweck Oxidationsmittel mit einem Standard-Redoxpotential von größer als 0,4 Volt ein. Vorzugsweise wählt man dieses Oxidationsmittel aus aus Wasserstoffperoxid, Chlor,

Brom, Chlordioxid, Hypochloriten, Hypobromiten und Ozon. Da diese Chemikalien mit Wasser Säure-Base- und/oder Disproportionierungs-Reaktionen eingehen können, werden unter den vorstehend genannten Oxidationsmitteln auch deren Umsetzungsprodukte mit Wasser verstanden.

Die biologische Abbaubarkeit kann nach unterschiedlichen Verfahren gemessen werden. Beispielsweise kann zur Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit der modifizierte STURM-Test (OECD-Guideline Nr. 301 B) herangezogen werden, bei dem die während des Abbaus entstehende Menge an Kohlendioxid gemessen wird. Alternativ kann ein modifizierter MITI-Test (OECD-Guideline 301 for testing chemicals) verwendet werden, bei dem die während des Abbaus verbrauchte Sauerstoffmenge gemessen wird. Im Sinne dieser Erfindung werden Polymere als biologisch abbaubar angesehen, wenn nach einer Testzeit von 28 Tagen ein Abbau von mehr als 50 % beobachtet wird.

Die im Sinne der Erfindung einsetzbaren biologisch abbaubaren Polymere können beispielsweise ausgewählt sein aus

a) Propfcopolymerisaten aus Monosacchariden, Disacchariden und Oligosacchariden, deren Reaktionsprodukten und deren Derivaten und einer Monomermischung, erhältlich durch radikalische Pfcopolymerisation einer Monomermischung aus 1) 45 - 96 Gew% wenigstens einer monoethylenisch ungesättigten C₃₋₁₀-Monocarbonsäure, 2) 4 - 55 Gew% wenigstens eines monoethylenisch ungesättigten sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren, eines monoethylenisch ungesättigten Schwefelsäureesters und/oder Vinylphosphonsäure, 3) 0 - 30 Gew% wenigstens einer wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit 2 - 50 Mol Alkylenoxid pro Mol modifiziert ist, 4) 0 - 45 Gew% wenigstens eines weiteren wasserlöslichen, radikalisch polymerisierbaren Monomeren, 5) 0 - 30 Gew% anderer, in Wasser wenig löslicher bzw. unlöslicher, radikalisch polymerisierbarer Monomere, die in der Summe aus 1) bis 5) 100 Gew% beträgt und wo-

bei anstelle der Säuren auch deren Salze mit einwertigen Kationen eingesetzt werden können, in Gegenwart von Mono-, Di- und Oligosacchariden, deren Reaktionsprodukten und Derivaten oder deren Mischungen, wobei der Gehalt dieser Saccharidkomponenten in der Gesamtmischung 5 - 60 Gew% beträgt,

b) Polymeren aus 1) 10 - 70 Gew% monoethylenisch ungesättigten C₄₋₈-Dicarbonsäuren, 2) 20 - 85 Gew% monoethylenisch ungesättigten C₃₋₁₀-Monocarbonsäuren, 3) 1 - 50 Gew% einfach ungesättigten Monomeren, die nach Hydrolyse oder Verseifung zu Monomereinheiten mit einer oder mehreren an der C-C-Kette kovalent gebundenen Hydroxylgruppen umgewandelt werden können, und 4) 0 - 10 Gew% weiteren, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren, wobei die Summe aus 1) - 4) 100 Gew% beträgt und wobei anstelle der Säuren auch deren Salze mit einwertigen Kationen eingesetzt werden können,

c) natürlich vorkommenden Polymeren und deren Derivaten, ausgewählt aus Polysacchariden, Polyglycosiden, Polyglucosiden, oxidierter Zellulose, oxidierter Stärke, oxidiertem Dextrin, Proteinen,

d) organischen Polymeren, die zu mindestens 80 Mol-% aus Asparaginsäure bestehen.

Die Propfcopolymerisate der Gruppe a) sind näher beschrieben in WO 94/01476, die hiermit ausdrücklich zum Teil dieser Offenbarung gemacht wird. Gemäß dieser Referenz werden vorzugsweise eingesetzt: Als Monomere 1) Acryl- und/oder Methacrylsäure, deren Alkali-, Ammonium- und/oder Aminsalze, als Monomere der Gruppe 2) Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Sulfatoethyl(meth)acrylat, Vinylphosphonsäure und/oder die Salze dieser Säuren mit einwertigen Kationen, als Komponenten 3) Allylalkohol oder die Ester von ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, deren Alkoholkomponente mit Alkylenoxid modifiziert ist, als

Komponente 4) das Molekulargewicht erhöhende Monomere, sowie solche mit mehrfach monoethylenisch ungesättigten Doppelbindungen oder mit einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und einer weiteren funktionellen vernetzend wirkenden Gruppe. Die Durchführung der Polymerisation ist in der genannten Literaturstelle WO 94/01476 näher beschrieben.

Die im Sinne der Erfindung weiterhin einsetzbaren Polymeren der Gruppe b) sind näher beschrieben in der DE-A-43 00 772, deren Inhalt hiermit ausdrücklich zum Teil dieser Offenbarung gemacht wird. Die Komponenten dieser Polymere sind vorzugsweise ausgewählt aus 1) Maleinsäure, Itakonsäure und Fumarsäure bzw. deren Salze, 2) Acryl- oder Methacrylsäure bzw. deren Salze und 3) Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder Methylvinylether.

Bevorzugt können als organische Polymere reine Polyasparaginsäuren oder Asparaginsäure-haltige Copolymere eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in der einleitend genannten Literatur aufgeführt sind. Bevorzugt ist es hierbei, das die organischen Polymere zu mindestens 95 Mol-%, vorzugsweise zu mindestens 98 Mol-% und insbesondere zu 100 Mol-% aus Asparaginsäure bestehen. Die mittlere Molmasse, die beispielsweise gemäß der eingangs zitierten WO 94/19409 durch Gelpermeationschromatographie bestimmt werden kann, liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 1 000 bis etwa 5 000. Dabei liegt die Polyasparaginsäure bzw. der Polyasparaginsäure-Anteil des organischen Polymers vorzugsweise zu mindestens 50 % und insbesondere zu mindestens 70 % in der sogenannten beta-Form vor. Der Unterschied zwischen der alpha- und der beta-Verknüpfung ist in der eingangs zitierten US-A-5 057 597 formelmäßig dargestellt. Die Unterscheidung beruht darauf, ob die chemische Bindung zum Nachbarmonomer in der alpha- oder der beta-Position zu der durch die Polykondensation gebildeten Amidfunktionen erfolgt.

Die Konzentration der organischen Polymere in der Wasserphase der wäßrigen Kühlsysteme stellt man vorzugsweise so ein, daß sie im Bereich von etwa 1 bis etwa 50 mg/l, und insbesondere im Bereich zwischen etwa 5 und etwa 20 mg/l liegt. Dabei kann die optimale Einsatzkonzentration von dem Reinheitsgrad des eingesetzten Kühlwassers abhängen. Der Fachmann wird daher die Einsatzmenge experimentell an die jeweilige Wasserqualität anpassen.

Es ist üblich und im Sinne der Erfindung vorzuziehen, daß die Wasserphase der wäßrigen Kühlsysteme zusätzlich weitere Komponenten enthält, die Korrosions- oder Scale-inhibierend oder dispergierend wirken können. Beispielsweise genannt seien: 1 bis 10 mg/l Zinkionen, 1 bis 200 mg/l monomere oder oligomere Molybdaten, organische Phosphate in einer Konzentration, daß der Phosphorgehalt, berechnet als Phosphat, im Bereich 1 bis 20 mg/l Phosphat liegt, monomere, oligomere oder polymere anorganische Phosphate in einer Konzentration, daß der Phosphorgehalt, berechnet als Phosphat, im Bereich 1 bis 20 mg/l Phosphat liegt, sowie Buntmetallinhibitoren wie beispielsweise Triazole. Als weitere Korrosionsschutzkomponenten kann die Wasserphase bekannte Wirkstoffe enthalten wie beispielsweise Alkanolamine, insbesondere Triethanolamin, Borate, Sulfite, Sorbitol, Ascorbinsäure, Hydrochinon, Hydroxylamine wie insbesondere N,N-Diethylhydroxylamin, Nitrite, Nitrate und Silicate. Als weitere Additive mit korrosionsinhibierender und/oder dispergierender Wirkung können eingesetzt werden: Phosphatester, Polyphosphorsäureester, Aminophosphate, Aminomethylenphosphorsäuren, N-haltige Phosphate, insbesondere Aminoalkylenphosphonsäuren, Phosphonocarbonsäuren, Bernsteinsäureamid, Glukonate, Polyoxycarbonsäuren und deren Copolymere, Tanninderivate, Ligninsulfonate, sulfonierte Kondensationsprodukte des Naphthalins mit Formaldehyd, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamide, Copolymere von Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und Acrylamid, Phosphinsäure-haltige Homo- und Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid, oligomere Phosphino-Bernsteinsäure-Verbindungen, sulfomethylierte oder sulfoethylierte Polyacrylamide und Copolymere bzw. Terpolymere mit Acrylsäure und

Maleinsäureester, N-Butylacrylamid und dessen Copolymere, Acrylamidopropion-sulfonsäure und deren Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Polymere und Copolymere, phosphinoalkylierte Acrylamidpolymere und Copolymere mit Acrylsäure, Citronensäure, Ethercarboxylate, oder oxydierte Kohlehydrate.

Um einen optimalen Korrosionsschutz zu erreichen, stellt man die Wasserphase der wäßrigen Kühlsysteme vorzugsweise auf einen pH-Wert im Bereich von etwa 7 bis etwa 9 ein. Die Dosierung der biozid wirkenden Oxidationsmittel in das Kühlsystem kann kontinuierlich oder vorzugsweise diskontinuierlich in Form einer Stoßbehandlung erfolgen.

Wie eingangs erwähnt, kann es sich bei den wäßrigen Kühlsystemen um Durchflußsysteme oder um offene oder geschlossene Kreislaufsysteme handeln. Die Erfindung ist besonders konzipiert zum Einsatz in offenen Kreislaufsystemen, da sie insbesondere geeignet ist, den in derartigen Systemen auftretenden Problemen der Scale-Bildung, der Bildung von Niederschlägen und/oder der biologischen Verunreinigung entgegenzuwirken.

Zur Überprüfung der Beständigkeit von Polyasparaginsäure in Gegenwart unterschiedlicher bekanntermaßen biozid wirkender Oxidationsmittel wurde die Scale-inhibierende Wirkung der Polyasparaginsäure in Gegenwart des Oxidationsmittels als Funktion der Zeit überprüft. Als Polyasparaginsäure wurde das Produkt Donlar GS 12-30 der Donlar Corporation, 6502 S. Archer Ave., Bedford Park, IL 60501-9988, USA ausgewählt. Das Polymer hat eine Molmasse, bestimmt durch Gel-permeationschromatographie, von etwa 3 000 und weist ein Verhältnis von alpha- zu beta-Verknüpfungen von etwa 30 : 70 auf. Das Polymer wurde in einer Dosierung von 10 mg/l in Wasser eingesetzt, dessen pH-Wert mit verdünnter Natronlauge oder verdünnter Schwefelsäure auf pH 8,5 eingestellt wurde. Hierzu wurden jeweils 0,4 mg/l Oxidationsmittel gegeben, wobei in getrennten Versuchen als Oxidationsmittel jeweils verwendet wurden: a) Natriumhypochlorit, b) Chlordioxid,

c) Wasserstoffperoxid, d) eine Mischung von Natriumhypochlorit und Natriumhypobromit im Gewichtsverhältnis 1 : 1.

Sofort nach Zugabe des Oxidationsmittels und dann jeweils nach einer halben Stunde, bis zu einer Gesamtprüfdauer von 4 Stunden, wurde die Scale-inhibierende Wirkung des Polyasparaginsäure/Oxidationsmittel-Gemischs überprüft. Die Wirksamkeitsprüfung wurde auf folgende Weise vorgenommen: Es wurde ein Testwasser hergestellt, das 5,4 mmol/l Calciumionen und 1,8 mmol/l Magnesiumionen enthielt. Das Testwasser wurde zunächst mit dem Polyasparaginsäure/Oxidationsmittel-Gemisch und anschließend mit 20 mmol/l Natriumhydrogencarbonat versetzt. Die Testlösung wurde mit einer Schlauchpumpe mit einer Geschwindigkeit von 0,5 l/h durch die Glaswendel eines Glaskühlers gepumpt, in dessen Außenraum Wasser mit einer Temperatur von 80 °C zirkulierte. Nach einer Prüfdauer von 2 Stunden wurde der Glaskühler entleert und der entstandene Härteniederschlag mit Salzsäure abgelöst. In dieser Salzsäure-Lösung wurde der Gehalt an Härtebildner-Ionen titrimetrisch bestimmt. Die Scale-inhibierende Wirkung der Prüfmischung ist um so besser, je weniger Härtebildner-Ionen die Salzsäure-Lösung enthält. Als Prüfzeitpunkt wurde jeweils der Beginn der 2-stündigen Prüfung angenommen.

Die Versuche zeigten, daß bei der Verwendung von Natriumhypochlorit, Chlordioxid oder Wasserstoffperoxid innerhalb der Prüfdauer von 4 Stunden kein meßbarer Abfall der Scale-inhibierenden Wirkung festzustellen war. Bei der Verwendung des Gemischs d) waren nach 4 Stunden noch etwa 95 % der Ausgangswirksamkeit vorhanden.

Auf ähnliche Weise wurde die Chlorstabilität zweier weiterer biologisch abbaubarer Polymere untersucht: Ein anionisch modifiziertes Propfcopolymer (Produkt W 70280 gemäß DE-A-42 21 381, Lieferant: Firma Stockhausen, Deutschland) und ein Acrylsäure-Maleinsäure-Vinylalkohol-Terpolymer (Produkt W 71409 gemäß

DE-A-43 00 772, Lieferant: Firma Stockhausen, Deutschland). Das erstere Polymer wurde in einer Konzentration von 5 ppm, das letztere in einer Konzentration von 15 ppm in Wasser gelöst und der pH-Wert auf 8,5 eingestellt. Die Lösungen wurden geteilt. Zu jeweils einer Teillösung wurden 0,4 mg/l Chlor gegeben. Nach 4 Stunden wurde die scaleinhibierende Wirkung dieser Lösungen anhand der vorstehend beschriebenen Testmethode untersucht. Dabei wurde kein Unterschied der scaleinhibierenden Wirkung zwischen der jeweils gechlorten und der jeweils ungechlorten Lösung festgestellt. Die Polymere sind demnach gegenüber Chlor stabil.

Das Abbauverhalten von Polyasparaginsäure ohne und mit Dosierung eines Oxidationsmittels (Natriumhypochlorit) wurde einen Monat lang an einem Kühlturm untersucht. Dabei wurden täglich zwischen 20 und 50 mg/l Polyasparaginsäure zugegeben und jeweils vor der nächsten Zugabe der tatsächliche Polyasparaginsäure-Gehalt des Kühlkreislaufs bestimmt. Die analytische Bestimmung erfolgte dabei derart, daß die Polyasparaginsäure aus einer mit Natriumcitrat gepufferten Lösung mit einem Kationentensid (Hyamin 1622, Rohm & Haas) ausgefällt wurde. Hierdurch entstand eine Trübung, die photometrisch bestimmt und mit einer Eichkurve verglichen wurde.

Während der ersten beiden Versuchswochen nahmen die tatsächlich gefundenen Polyasparaginsäure-Mengen trotz Nachdosierung kontinuierlich ab und lagen im Bereich zwischen etwa 11 und etwa 2 mg/l. Nach 2 Wochen wurde unter fortgesetzter täglicher Dosierung von 30 bis 40 mg/l Polyasparaginsäure zusätzlich 0,2 mg/l Chlor in Form von Natriumhypochlorit dosiert. Hierauf stieg der Gehalt an bestimmbarer Polyasparaginsäure im Kühlkreislauf innerhalb von 2 Tagen auf etwa 20 mg/l an und verblieb für die restliche Versuchsdauer bei diesem Wert. Der Abbau der Polyasparaginsäure im Kühlkreislauf wird also durch die zusätzliche Dosierung von Natriumhypochlorit deutlich verringert.

Patentansprüche

1. Verwendung von biologisch abbaubaren organischen Polymeren mit einer mittleren Molmasse oberhalb von 500 in wäßrigen Kühlsystemen, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserphase der Kühlsysteme zusätzlich 0,05 bis 5 mg/l eines Oxidationsmittels mit einem positiveren Standard-Redoxpotential als Sauerstoff enthält.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Polymere ausgewählt sind aus
 - a) Propfcopolymerisaten aus Monosacchariden, Disacchariden und Oligosacchariden, deren Reaktionsprodukten und deren Derivaten und einer Monomermischung, erhältlich durch radikalische Pfcopolymerisation einer Monomermischung aus
 - 1) 45 - 96 Gew% wenigstens einer monoethylenisch ungesättigten C_{3-10} -Monocarbonsäure, 2) 4 - 55 Gew% wenigstens eines monoethylenisch ungesättigten sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren, eines monoethylenisch ungesättigten Schwefelsäureesters und/oder Vinylphosphonsäure, 3) 0 - 30 Gew% wenigstens einer wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit 2 - 50 Mol Alkylenoxid pro Mol modifiziert ist, 4) 0 - 45 Gew% wenigstens eines weiteren wasserlöslichen, radikalisch polymerisierbaren Monomeren, 5) 0 - 30 Gew% anderer, in Wasser wenig löslicher bzw. unlöslicher, radikalisch polymerisierbarer Monomere,die in der Summe aus 1) bis 5) 100 Gew% beträgt und wobei anstelle der Säuren auch deren Salze mit einwertigen Kationen eingesetzt werden können, in Gegenwart von Mono-, Di- und Oligosacchariden, deren Reaktionsprodukten und Derivaten oder deren Mischungen, wobei der Gehalt dieser Saccharidkomponenten in der Gesamtmischung 5 - 60 Gew% beträgt,

- b) Polymeren aus 1) 10 - 70 Gew% monoethylenisch ungesättigten C₄₋₈-Dicarbonsäuren, 2) 20 - 85 Gew% monoethylenisch ungesättigten C₃₋₁₀-Monocarbonsäuren, 3) 1 - 50 Gew% einfach ungesättigten Monomeren, die nach Hydrolyse oder Verseifung zu Monomereinheiten mit einer oder mehreren an der C-C-Kette kovalent gebundenen Hydroxylgruppen umgewandelt werden können, und 4) 0 - 10 Gew% weiteren, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren,
- wobei die Summe aus 1) - 4) 100 Gew% beträgt und wobei anstelle der Säuren auch deren Salze mit einwertigen Kationen eingesetzt werden können,
- c) natürlich vorkommenden Polymeren und deren Derivaten, ausgewählt aus Polysacchariden, Polyglycosiden, Polyglucosiden, oxidierter Zellulose, oxidierter Stärke, oxidiertem Dextrin, Proteinen,
- d) organischen Polymeren, die zu mindestens 80 Mol-% aus Asparaginsäure bestehen.
3. Verwendung nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Standard-Redoxpotential des Oxidationsmittels größer als 0,4 Volt ist.
4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus Wasserstoffperoxid, Chlor, Brom, Chlordioxid, Hypochloriten, Hypobromiten, und Ozon, oder jeweils deren Umsetzungsprodukten mit Wasser.
5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß organischen Polymere der Gruppe d) eingesetzt werden, die zu mindestens 95 mol-% aus Asparaginsäure bestehen.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Polymere eine mittlere Molmasse im Bereich 1000 bis 5000 aufweisen.
7. Verwendung nach einem oder beiden der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyasparaginsäure-Anteil der organischen Polymere zu mindestens 50 % in der β -Form vorliegt.
8. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der organischen Polymere in der Wasserphase der wäßrigen Kühlsysteme im Bereich 1 bis 50 mg/l liegt.
9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der organischen Polymere in der Wasserphase der wäßrigen Kühlsysteme im Bereich 5 bis 20 mg/l liegt.
10. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserphase der wäßrigen Kühlsysteme zusätzlich eine oder mehrere der folgenden Komponenten enthält: 1 bis 10 mg/l Zinkionen, 1 bis 200 mg/l monomere oder oligomere Molybdaten, organische Phosphate in einer Konzentration, daß der Phosphorgehalt, berechnet als Phosphat, im Bereich 1 bis 20 mg/l Phosphat liegt, monomere, oligomere oder polymere anorganische Phosphate in einer Konzentration, daß der Phosphorgehalt, berechnet als Phosphat, im Bereich 1 bis 20 mg/l Phosphat liegt, Alkanolamine, Borate, Sulfite, Sorbitol, Ascorbinsäure, Hydrochinon, Hydroxylamine, Nitrite, Nitrate, Silicate, monomere, oligomere oder polymere Carbonsäuren mit chelatisierender Wirkung, deren Amide oder Ester, Tanninderivate, Ligninsulfonate, sulfonierte Kondensationsprodukte des Naphthalins mit Formaldehyd, und/oder Buntmetallinhibitoren.

11. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserphase der wäßrigen Kühlsysteme einen pH-Wert im Bereich 7 bis 9 aufweist.
12. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Kühlsystemen um offene Kreislaufsysteme handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 97/01690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C09K5/00 C08F220/04 C08F251/00 C08F283/04 C08G69/10 C08G73/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09K C08F C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 1 066 333 A (BADISCHE ANILIN & SODA FABRIK) 26 April 1967 see page 1, line 68 - page 2, line 22 see page 2, line 129 - page 3, line 17 ---	1,2,10
Y	WO 94 01476 A (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN) 20 January 1994 cited in the application see page 1, line 1 - line 13 see page 5, line 6 - page 8, line 2 ---	1,2
Y	DE 43 00 772 A (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH) 21 July 1994 cited in the application see page 2, line 1 - line 7 see page 3, line 39 - page 4, line 18 see page 5, line 1 - line 3 see page 9, line 55 - line 65 ---	1,2
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">19 August 1997</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">29.08.97</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Boulon, A</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/01690

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 94 01486 A (BASF) 20 January 1994 cited in the application see page 4, line 6 - page 5, line 28 see page 18, line 10 - line 14 ---	1,2,5-7, 10
Y	EP 0 672 625 A (BAYER) 20 September 1995 cited in the application see page 2, line 20 - line 24 see page 2, line 41 - page 3, line 5 see page 4, line 19 - line 26 ---	1,2,5-7, 10
Y	WO 94 19288 A (DEUTSCHE NALCO CHEMIE GMBH) 1 September 1994 cited in the application see page 2, line 7 - page 5, line 4 -----	1,2,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/01690

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1066333 A		NONE	
WO 9401476 A	20-01-94	DE 4221381 C	10-02-94
		AU 669191 B	30-05-96
		AU 4501293 A	31-01-94
		BG 99295 A	29-09-95
		CA 2138769 A	20-01-94
		CN 1087649 A	08-06-94
		CZ 9403323 A	12-07-95
		EP 0648234 A	19-04-95
		FI 946207 A	30-12-94
		HU 69042 A	28-08-95
		IL 106100 A	18-03-97
		JP 7508549 T	21-09-95
		LT 699 A,B	15-06-94
		PL 307024 A	02-05-95
		SI 9300359 A	31-03-94
		SK 395 A	11-07-95
		US 5580941 A	03-12-96
		ZA 9304655 A	11-01-94
DE 4300772 A	21-07-94	AT 151784 T	15-05-97
		AU 677280 B	17-04-97
		AU 5859294 A	15-08-94
		BG 99861 A	31-05-96
		BR 9405810 A	19-12-95
		CN 1090883 A	17-08-94
		CZ 9501803 A	13-12-95
		DE 59402444 D	22-05-97
		WO 9415978 A	21-07-94
		EP 0682676 A	22-11-95
		ES 2082734 T	01-04-96
		FI 953426 A	13-07-95
		HR 940016 A	31-12-96
		HU 73871 A	28-10-96
		JP 8507797 T	20-08-96
		LT 1657 A,B	15-07-94
		LV 10783 B	20-08-96
		NO 952791 A	13-07-95
		NZ 259698 A	28-10-96

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/01690

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4308772 A		PL 309890 A	13-11-95
		SI 9400012 A	30-09-94
		SK 88195 A	08-11-95
		ZA 9400022 A	18-08-94

WO 9401486 A	20-01-94	DE 4221875 A	05-01-94
		EP 0648241 A	19-04-95

EP 672625 A	20-09-95	DE 4408478 A	21-09-95
		CA 2144372 A	15-09-95
		JP 7275892 A	24-10-95
		US 5523023 A	04-06-96

WO 9419288 A	01-09-94	AU 5968394 A	14-09-94
		CH 686040 A	15-12-95
		DE 9416521 U	24-05-95
		EP 0638049 A	15-02-95
		US 5518038 A	23-04-96

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.